

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003)

PCT

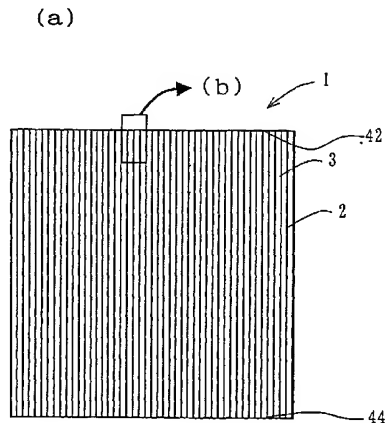
(10) 国際公開番号
WO 03/011427 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 Aichi (JP).
F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07243 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 浜中 俊行 (HAMANAKA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 匡人 (ITO, Tadato) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 17 日 (17.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-232506 2001 年 7 月 31 日 (31.07.2001) JP
特願2002-194803 2002 年 7 月 3 日 (03.07.2002) JP
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

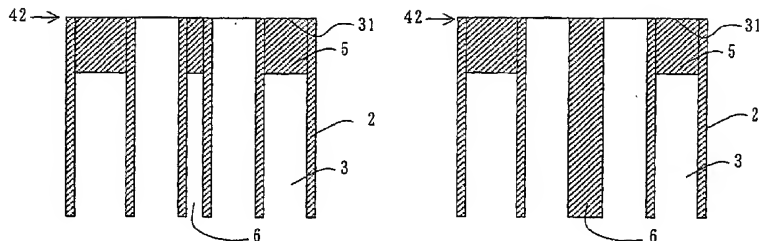
(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



(b)

(c)



(57) Abstract: A honeycomb structural body (1) less damaged by a thermal stress in use by eliminating the segmentation thereof or a local temperature rise and a method of manufacturing the structural body, the honeycomb structural body (1) comprising a large number of flow holes (3) partitioned through partition walls (2) and passing through in axial direction, wherein flow passage separators (6) are formed; the method of manufacturing the honeycomb structural body (1) comprising the step of forming the flow passage separators (6) by extrusion and sealing.

[続葉有]



WO 03/011427 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

セグメント化することなく、又はより少ないセグメントを一体化することで、局所的な温度上昇を抑制し使用時の熱応力により破損することが少ないハニカム構造体、及びその製造方法を提供する。

隔壁2により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔3を有するハニカム構造体1である。流路セパレーター6が形成されているハニカム構造体1である。流路セパレーター6を押出により形成するハニカム構造体1の製造方法である。流路セパレーター6を目封じにより形成するハニカム構造体1の製造方法である。

明 細 書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカム構造体及びその製造方法に関し、特に使用時の熱応力により破損することが少なく、経済的に有利な工程により製造することができるハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター（以下DPFという）や排ガス浄化用の触媒担体等にハニカム構造体が用いられている。

このような目的で使用されるハニカム構造体は、一般に、図18（a）及び図18（b）に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する。さらに、DPF用には通常、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で目封じされた構造を有する。このような構造を有するハニカム構造体において、被処理流体は流入口側端部42が目封じされていない流通孔3、即ち流出孔側端部44が目封じされている流通孔3に流入し、多孔質の隔壁2を通過して隣の流通孔3、即ち流入孔側端部42が目封じされ、流出孔側端部44が目封じされていない流通孔3から排出される。この際隔壁2がフィルターとなり、例えばディーゼルエンジンから排出されるスoot（スス）などが隔壁に捕捉され隔壁上に堆積する。この様に使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造体内の温度分布が不均一となり、ハニカム構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にDPFとして用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化が避けられないため、大きな熱応力が発生し易く、クラックが発生し易かった。

このため、ハニカム構造体を複数に分割したセグメントを接合材により接合す

る方法が提案された。例えば、米国特許第4 3 3 5 7 8 3号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭6 1－5 1 2 4 0号公報には、セラミック材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉍物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が8 0 0℃において0. 1%以下となるセラミック接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1 9 8 6年のSAE論文8 6 0 0 0 8には、コージェライトのハニカムセグメントを同じくコージェライトセメントで接合したセラミックハニカム構造体が開示されている。さらに特開平8－2 8 2 4 6号公報には、ハニカムセラミック部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックハニカム構造体が開示されている。

この様に複数に分割したセグメントを一体化することにより、局所的な温度上昇を抑制することは有効な方法であるが、1つのハニカム構造体を製造するために、多くのセグメントを製造した後これらを一体化するという工程を必要とし、特に多数のセグメントに分割することが必要な場合には経済的には好ましくない。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、セグメント化することなく、又はより少ないセグメントを一体化することで、局所的な温度上昇を抑制し使用時の熱応力により破損することが少ないハニカム構造体、及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、流路セパレーターが形成されていることを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明において、少なくとも流入口側端部を封止することにより流路セパレーターが形成されていることが好ましい。また、本発明のハニカム構造体は2 0℃

から 800℃までの熱膨張係数が $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、複数のハニカム構造セグメントが一体化されてなるハニカム構造体であって、かつ該ハニカム構造セグメントの少なくとも 1 つに流路セパレーターが形成されていることが好ましい。さらに、流通孔の垂直方向における断面積が $900\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ であるハニカム構造セグメントを含むことが好ましい。さらに、ハニカム構造セグメントの熱膨張係数との差が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の接合材を用いてハニカム構造セグメントを接合することにより一体化されていることが好ましい。さらに、本発明のハニカム構造体は窒化ケイ素、炭化珪素、珪素－炭化珪素系複合材料、ムライト、炭化珪素－コーージェライト系複合材料、アルミナから選ばれた 1 種又は 2 種以上の材料からなることが好ましい。

本発明はさらに、隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有し、流路セパレーターが形成されてなるハニカム構造体の製造方法であって、流路セパレーターを押出により形成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

本発明はまた、隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有し、流路セパレーターが形成されてなるハニカム構造体の製造方法であって、流路セパレーターを目封じにより形成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 (a) は、本発明のハニカム構造体の模式的な斜視図、図 1 (b) は模式的な平面図、図 1 (c) は模式的な側面図である。

図 2 (a) は、図 1 (c) における I I－I I 矢視断面の模式的な断面図である。図 2 (b) は、図 2 (a) の一部拡大図である。図 2 (c) は、本発明の別の形態を示す一部拡大図である。

図 3 (a) は、本発明のハニカム構造体の一実施形態における模式的な平面図、図 3 (b) はその拡大図である。

図 4 (a) は、本発明のハニカム構造体の一実施形態における模式的な平面図、図 4 (b) はその拡大図である。

図5（a）及び図5（b）はセグメント化されたハニカム構造体の一例を示す模式的な斜視図である。

図6（a）、図6（b）、図6（c）及び図6（d）は各々、本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す模式的な平面図である。

図7は、実施例1で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図8は、実施例2で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図9は、実施例3で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図10（a）は、比較例1で得られたハニカム構造体の模式的な斜視図、図10（b）はセグメントの模式的な斜視図である。

図11は、実施例4で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図12は、実施例5で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図13は、実施例6で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図14（a）は、比較例2で得られたハニカム構造体の模式的な斜視図、図14（b）はセグメントの模式的な斜視図である。

図15は、実施例7で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図16は、実施例8で得られたハニカム構造体の模式的な平面図である。

図17（a）は、比較例3で得られたハニカム構造体の模式的な斜視図、図17（b）はセグメントの模式的な斜視図である。

図18（a）は、従来のハニカム構造体を示す模式的な斜視図、図18（b）はその一部拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、DPF用のハニカム構造体を例に、図面に従って本発明のハニカム構造体構造体及びその製造方法の内容を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。尚、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔方向（X軸方向）に対する垂直の断面を意味する。

図1（a）～図1（c）及び図2（a）、図2（b）は、本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式図であり、図1（a）、図1（c）及び図2（a）～図2（c）において、上側が流入孔側端部42、即ち排ガスなどの被処理流体が流

入する側の端部である。本発明のハニカム構造体は、隔壁 2 により仕切られた X 軸方向に貫通する多数の流通孔 3 を有する。図 1 (a) ~ 図 1 (c) 及び図 2 (a)、図 2 (b) に示す DPF 用のハニカム構造体は、さらに、端面が市松模様状を呈するように、流通孔の端部 3 1 において隣接する流通孔 3 が互いに反対側となる一方の端部で目封じ材 5 により目封じされている。本発明の重要な特徴は、ハニカム構造体に流路セパレーター 6 が形成されていることである。流路セパレーターとは、流路セパレーター 6 を挟んだ両側の流通孔 3 において、一方の流通孔 3 から他方の流通孔 3 へ被処理流体の流通が実質的に起こらない層、又は流通を大きく阻害する層である。なお、本願における流路セパレーターは、セグメントに分割されたハニカム構造体を接合する際に形成される接合層とは異なるものであって、このような接合層は、本願の流路セパレーターからは除かれる。このような流路セパレーター 6 を備えることにより、流路セパレーター 6 を挟んだ流体の流通が実質的に遮断され又は阻害され、被処理流体の流路が流路セパレーター 6 により分離される。さらに、流路セパレーター 6 が断熱層となり、流路セパレーターを挟んだ熱の移動が妨げられる。また、流路セパレーター部が十分な熱容量を持つことによりスートの燃焼熱を吸収かつ熱拡散に寄与して急激なスート燃焼を制御する働きをする。これらの効果により、本発明のハニカム構造体を特に DPF として用いた場合に、堆積したスート燃焼の連鎖が抑制され、爆発的なスートの燃焼などによる熱的な暴走を防止することができる。流路セパレーターによりこのような効果が得られることから、ハニカム構造体をセグメントに分割せずに、又は少ない分割数で熱応力による破損を抑制することが可能となる。なお、上述のような流路セパレーターの効果は、ハニカム構造体を DPF として用いた場合に、より効果的に得られるが、その他の用途、例えば触媒担体や他のフィルターとして用いた場合にも本発明の効果が得られることはいうまでもない。

流路セパレーターは、図 1 (b) 及び図 2 (b) に示すように流入口側端部 4 2 を線状に封止することによって形成することができる。この場合には、封止された図 1 (b) に示す流路セパレーター 6 のラインに沿って X 軸方向に空気の層が形成され、これが流路セパレーターの役割を果たす。また、この場合において流出口側端部 4 4 をさらに封止することも、断熱性、流通の遮断性の観点から好

ましい。さらに、図2(c)に示すように、X軸方向全体にわたってセラミックス等の部材を充填することにより流路セパレーターが形成されていても良い。また、X軸方向の一部にセラミックス等の部材を充填することにより流路セパレーターが形成されていても良い。流路セパレーター6を形成するために、流入口側端部42及び好ましくは、さらに流出口側端部44を封止する場合、封止材は、後述するハニカム構造体に好適な材料と同様のセラミックス及び／又は金属等を例として挙げることができる。この場合において、これらの中から選ばれた実際に使用するハニカム構造体の材料と同様の材料を封止材の材料として用いることも好ましい。また、ハニカム構造体の材料とは異なる材質の材料を封止材に用いることも可能であり、この場合には熱膨張係数をハニカム構造体の材料に近似させ、例えば熱膨張係数の差を $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下にすることが好ましい。

本発明において、流路セパレーターの幅に特に制限はないが、幅が狭すぎると本発明の効果が得られにくくなり、広すぎるとハニカム構造体としての処理能力の減少、DPFに用いた場合のスート再生効率の低下などが生じるため、各々好ましくない。好ましい流路セパレーターの幅は、 $300\mu\text{m} \sim 3000\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $400\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $500\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ である。この範囲は使用するハニカム構造体のセル構造により定められるが、ハニカム構造体の隔壁厚さよりも $50\mu\text{m}$ 以上幅が大きいことが好ましい。

流路セパレーターの長さや数に特に制限はなく、当業者は、ハニカム構造体の材質、大きさや用途などによって、熱応力による破損が起こりにくかつハニカム構造体としての処理能力の減少、DPFに用いた場合のスート再生効率の低下などがあまり起こらない範囲で、選択することができる。但し、断熱効果や連鎖反応の抑制という観点から、図3(a)、図3(b)、図4(a)及び図4(b)に示されるように、流路セパレーターによりハニカム構造体が複数に仕切られていることが好ましい。図3(a)及び図3(b)は、後述する封止法により貫通孔を封止することにより流路セパレーター6を形成したものであり、図4(a)及び図4(b)は後述する一体形成法により流路セパレーター6を形成したものである。また、ハニカム構造体の断面中心部側は、より高温になり易いため、

図3（a）、図3（b）、図4（a）及び図4（b）に示すように、中心部側により多くの流路セパレーター6を設けることも好ましい。

本発明の流路セパレーターが形成されているハニカム構造体は、特に熱膨張係数が大きい場合に効果的である。本発明のハニカム構造体は、20℃～800℃までの熱膨張係数が、好ましくは $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上、最も好ましくは $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である場合により効果的となる。具体的には線膨張係数 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ レベルの炭化珪素質、珪素－炭化珪素質複合材のハニカム構造体において特に有効である。

本発明のハニカム構造体は、図5（a）及び図5（b）に示すように複数のセグメント12に分割されたものが接合材8によって接合されたものでもよい。この場合は、分割されたセグメント12の何れかに流路セパレーターが設けられていればよく、図6（a）～図6（d）に示すように種々の形態の流路セパレーター6を設けることができる。この様に流路セパレーターを設けることにより、熱応力による破損を防止できるために、従来は、より小さいセグメントに分割することが必要な場合であっても、小さいセグメントに分割することなく、同様の効果を得ることができる。この場合においても、上述と同様の理由から、ハニカム構造体の外周部側のセグメントにおける流路セパレーターの数を少なくし又は流路セパレーターを設けず、中心部側のセグメントに、より多くの流路セパレーターを設けることが好ましい。

上述のように、複数のハニカムセグメントを一体化する場合には、接合材8を用いて一体化するが、接合材8とハニカムセグメント12との熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において接合部に熱応力が集中するため好ましくない。接合材とハニカムセグメントとの20℃から800℃までの熱膨張係数の差は、好ましくは $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。好ましい接合材は、後述するハニカム構造体の主成分として好適に用いられる材料から選ぶことができる。また、各セグメントの断面積が小さすぎると本発明の流路セパレーターを備える必要性が低くなり、断面積が大きすぎると断面積に対するセパレーターの面積が大きくなり高圧力損失となり好ましくない。本発明において、ハニカムセグメントの断面積は

、好ましくは $900\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ 、さらに好ましくは $950\text{ mm}^2 \sim 5000\text{ mm}^2$ 、最も好ましくは $1000\text{ mm}^2 \sim 2500\text{ mm}^2$ である。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、図5（b）に示すように四角柱状を基本形状とし、図5（a）に示すように一体化した場合のハニカム構造体の形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

本発明において、ハニカム構造体1の主成分は、強度、耐熱性等の観点から、コーゼライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素－コーゼライト系複合材料、珪素－炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe－Cr－Al系金属及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましいが、熱伝導率の高い炭化珪素や珪素－炭化珪素系複合材料は、放熱し易いという点で特に好ましく、特に、炭化珪素は放熱し易い点で好ましい一方、熱膨張係数が比較的大きいために局所的な高温化が生じた場合の熱応力に対する対策が必要であるという点からも、本発明のハニカム構造体に特に適している。ここで、「主成分」とは、ハニカム構造体の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。

また、本発明において、ハニカム構造体が金属珪素（Si）と炭化珪素（SiC）とからなる場合、ハニカム構造体の $\text{Si} / (\text{Si} + \text{SiC})$ で規定されるSi含有量が少なすぎるとSi添加の効果が得られず、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくい。Si含有量は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがさらに好ましい。

本発明において、ハニカム構造体1の隔壁2は、上述のようにフィルターの役割や触媒担体の役割を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁2の厚さに特に制限はないが、隔壁2が厚すぎると被処理流体の処理能力の低下や大きな圧力損失を招き、隔壁2が薄すぎるとハニカム構造体としての強度が不足し各々好ましくない。隔壁2の厚さは、好ましくは $100 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $150 \sim 750\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $250 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明のハニカム構造体において、流通孔3の断面形状（セル形状）に特に制

限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。また、セル密度、即ちハニカム構造体1の断面上における単位面積当たりの流通孔3（セル）の数に特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、ハニカム構造体としての強度や有効濾過面積が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、50～1000セル/平方インチ（7.75～155セル/cm²）、さらに好ましくは75～500セル/平方インチ（11.6～77.5セル/cm²）、最も好ましくは100～400セル/平方インチ（15.5～62.0セル/cm²）の範囲である。本発明のハニカム構造体の断面形状に特に制限はなく、円形その他、楕円形、長円形、オーバル形、略三角形、略四角形などの多角形などあらゆる形状をとることができる。

本発明のハニカム構造体を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、本発明のハニカム構造体に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rhが挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカム構造体に担持させることが好ましい。

本発明のハニカム構造体は、端面42及び44が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で目封じされていることが好ましいが、目封じに用いる材料としては、上述のハニカム構造体に好適に用いることができるセラミックス又は金属を好適に用いることができる。

次に本発明のハニカム構造体の製造方法を説明する。

ハニカム構造体の原料粉末として、前述の好適な材料、例えば炭化珪素粉末を使用し、これにバインダー、例えばメチルセルロース及び／又はヒドロキシプロポキシルメチルセルロースを添加し、さらに界面活性剤及び水を添加し、可塑性の坯土を作製する。この坯土を押出成形することにより、図2（c）、図4（a）及び図4（b）に示すように、坯土が一定の幅、例えば500μmの幅で充填された流路セパレーターを備えるハニカム構造体を得る。

これを、例えばマイクロ波及び熱風で乾燥後、端面が市松模様状を呈するよう

に、隣接する流通孔 3 が互いに反対側となる一方の端部でハニカム構造体の製造に用いた材料と同様の材料で目封じし、さらに乾燥した後、例えば N_2 雰囲気中で加熱脱脂し、その後 Ar 等の不活性雰囲気中で焼成することにより本発明のハニカム構造体を得ることができる。この様に押出時に流路セパレーターを形成させる方法を、以後、一体形成法という。

さらに、別の好ましい本発明のハニカム構造体の製造方法は、上述と同様に坯土を作製した後、この坯土を押出成形により、例えば図 18 (a) 及び図 18 (b) に示されるようなハニカム構造体を成形する。

これを、例えばマイクロ波及び熱風で乾燥後、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部でハニカム構造体の製造に用いた材料と同様の材料で目封じする際に、図 2 (b)、図 3 (a) 及び図 3 (b) に示すように連続して一列に連なる貫通孔を一緒に封止して、さらに乾燥後、例えば N_2 雰囲気中で加熱脱脂し、その後 Ar 等の不活性雰囲気中で焼成する。これにより、封止された連続して一列に連なる貫通孔が流路セパレーターの層となり、本発明のハニカム構造体を得ることができる。この様に成形後封止することにより流路セパレーターを形成する方法を、以後、封止法という。この場合において、流路セパレーターを形成するための貫通孔は、通常の流通孔とは異なる形状とすることができ、例えば図 2 (b) に示すように予め他の流通孔よりも狭くしておくことが好ましい。

本発明のハニカム構造体を、複数のセグメントを一体化することにより製造する場合には、例えば上述した方法のうちいずれかの方法で、ハニカムセグメントを作成し、これを例えばセラミックス質ファイバーとセラミックスを主成分とするセラミックスセメントを接合材に用い接合した後、上述と同様に乾燥、焼成することによって本発明のハニカム構造体を得ることができる。

この様にして種々の方法で製造されたハニカム構造体に触媒を担持させる方法は、当業者が通常行う方法でよく、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

原料として、S i C 粉 8 0 質量% 及び及び金属 S i 粉 2 0 質量% の混合粉末を使用し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁の厚さが $380\ \mu\text{m}$ 、セル密度が 200 セル/平方インチ ($31.0\ \text{セル}/\text{cm}^2$) であって、断面が直径 144 mm の円の $1/4$ 扇状、長さが 152 mm のハニカムセグメントを得た。これを、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部でハニカム構造体の製造に用いた材料と同様の材料で目封じする際に、図 7 に示すように連続して一列に連なる流通孔を一緒に封止して、乾燥させた後、 N_2 雰囲気中約 400°C で脱脂し、その後 Ar 不活性雰囲気中で約 1550°C で焼成して、ハニカム構造体のセグメントを得た。得られた 4 つのセグメントを、アルミノシリケート質、炭化珪素粉及びシリカゾルに及び無機質のバインダーの混合物を用いて接合した後、 200°C で乾燥硬化し、DPF 用の円柱状ハニカム構造体を得た。得られたハニカム構造体の特性を表 1 に示す。

(表 1)

組成	SiC80%、Si20%
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	4.1 ($40\text{--}800^\circ\text{C}$)
気孔率 (%)	45
平均細孔径 (μm)	12
熱伝導率 (W/Km)	20
曲げ強度 (MPa)	20

(実施例 2)

実施例 1 と同様の方法で、図 8 に示す流路セパレーターを備える、実施例 1 で得られたものと同じ大きさの円柱状 DPF 用ハニカム構造体を作成した。

(実施例 3)

実施例 1 と同様の方法で杯土を作製し、図 9 に示す $500\text{ }\mu\text{m}$ の流路セパレーターを十字形に備えた一体押出成形品（セグメント化されていない成形品）を成形し（一体形成法）、封止法を用いなかった以外は実施例 1 と同様に乾燥、目封じ、脱脂、焼成を行い、実施例 1 で得られたものと同じ大きさの円柱状の DPF 用ハニカム構造体を得た。

(比較例 1)

流路セパレーターを設けなかったことを除いて、実施例 1 と同様の材料、方法で図 10 (a) 及び図 10 (b) に示す、実施例 1 で得られたものと同じ大きさの円柱状 DPF 用ハニカム構造体を得た。

(実施例 4)

図 11 に示す、一辺が 58 mm の正方形である断面形状のセグメントを基本セグメントとして用いたこと、及び図 2 (c) に示す一体形成法による幅 $500\text{ }\mu\text{m}$ の流路セパレーターを形成したことを除いて、実施例 1 と同様の材料、方法で DPF 用ハニカム構造体を得た。

(実施例 5)

図 12 に示す幅 $500\text{ }\mu\text{m}$ の流路セパレーターを形成したことを除いて、実施例 4 と同様の材料、方法で、実施例 4 で得られたものと同じ大きさの円柱状 DPF 用ハニカム構造体を得た。

(実施例 6)

図 13 に示す流路セパレーターを封止法で形成したことを除いて実施例 4 と同様の材料、方法で、実施例 4 で得られたものと同じ大きさの円柱状 DPF 用ハニカム構造体を得た。

(比較例 2)

流路セパレーターを設けなかったことを除いて、実施例 4 と同様の材料、方法で図 14 (a) 及び図 14 (b) に示す、実施例 4 で得られたものと同じ大きさの円柱状 DPF 用ハニカム構造体を得た。

(実施例 7)

図 15 に示す、一辺が 35 mm 正方形である断面形状のセグメントを基本セグ

メントとして用いたこと、及び図 2 (c) に示すような幅 $500\ \mu\text{m}$ の流路セパレーターを一体形成法により形成したことを除いて、実施例 1 と同様の材料、方法で D P F 用ハニカム構造体を得た。

(実施例 8)

図 1 6 に示す流路セパレーターを封止法で形成したことを除いて実施例 7 と同様の材料、方法で、実施例 7 で得られたものと同じ大きさの円柱状 D P F 用ハニカム構造体を得た。

(比較例 3)

流路セパレーターを設けなかったことを除いて、実施例 7 と同様の材料、方法で図 1 7 (a) 及び図 1 7 (b) に示す、実施例 7 で得られたものと同じ大きさの円柱状 D P F 用ハニカム構造体を得た。

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 で得られた D P F 用ハニカム構造体を、直噴式 3 リットルディーゼルエンジンの排気管に接続し、 $30\ \text{ppm}$ のローディア社製 C e 燃料添加剤を含有する軽油を用いてエンジンを運転し、 $5\ \text{g}/\text{リットル}$ のスートをハニカム構造体に溜めた後、ポストインジェクションによって 500°C 以上に排気ガス温度を上げることでスートの再生処理を行った。この時の D P F 内出口側の最高温度を計測するとともに試験後の D P F にクラックが発生しているかどうかを光学式の実体顕微鏡で確認した。この結果を表 2 に示す。

(表 2)

No	DPF内最高温度	クラック有無
比較例 1	980℃	有り
実施例 1	780℃	なし
実施例 2	810℃	なし
実施例 3	770℃	なし
比較例 2	880℃	有り
実施例 4	748℃	なし
実施例 5	708℃	なし
実施例 6	750℃	なし
比較例 3	765℃	なし
実施例 7	695℃	なし
実施例 8	715℃	なし

比較例 1 と実施例 1 ～ 3 を比較すると、比較例 1 で得られたハニカム構造体は、最高温度が高く、クラックが発生したのに対して、実施例 1 ～ 3 で得られたハニカム構造体は、最高温度が低く抑えられ、クラックの発生もみられなかった。

比較例 2 と実施例 4 ～ 6 を比較すると、比較例 2 で得られたハニカム構造体は最高温度が高くクラックが発生したのに対して、実施例 4 ～ 6 で得られたハニカム構造体は、最高温度が低く抑えられ、クラックの発生もみられなかった。

比較例 3 と実施例 7 及び 8 を比較すると、比較例 3 で得られたハニカム構造体はクラックの発生はみられなかったが、最高温度が高かったのに対して、実施例 7 及び 8 で得られたハニカム構造体は、最高温度が低く抑えられた。

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明のハニカム構造体は、流路セパレーターが形成されているため、セグメント化することなく、又はより少ないセグメントを一体化することで、局所的な温度上昇を抑制し使用時の熱応力により破損しにくいものである。さらに、本発明のハニカム構造体の製造方法を用いることにより、比較的簡単に流路セパレーターを形成することができた。

請 求 の 範 囲

1. 隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、流路セパレーターが形成されていることを特徴とするハニカム構造体。
2. 少なくとも流入口側端部を封止することにより流路セパレーターが形成されていることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
3. 20°C から 800°C までの熱膨張係数が $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
4. 複数のハニカム構造セグメントが一体化されてなるハニカム構造体であって、前記ハニカム構造セグメントの少なくとも1つに流路セパレーターが形成されていることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。
5. 流通孔の垂直方向における断面積が $900\text{mm}^2 \sim 10000\text{mm}^2$ であるハニカム構造セグメントを含むことを特徴とする請求項4に記載のハニカム構造体。
6. ハニカム構造セグメントの熱膨張係数との差が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の接合材を用いてハニカム構造セグメントを接合することにより一体化されていることを特徴とする請求項4又は5に記載のハニカム構造体。
7. 窒化ケイ素、炭化珪素、珪素-炭化珪素系複合材料、ムライト、炭化珪素-コーージェライト系複合材料、アルミナから選ばれた1種又は2種以上の材料を主成分とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカム構造体。
8. 隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有し、流路セパレーターが形成されてなる、請求項1乃至7の何れか1項に記載されたハニカム構造体の製造方法であって、流路セパレーターを押出により形成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
9. 隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有し、流路セパレーターが形成されてなる、請求項1乃至7の何れか1項に記載されたハニカム構造体の製造方法であって、流路セパレーターを目封じにより形成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

1/12

図1(a)

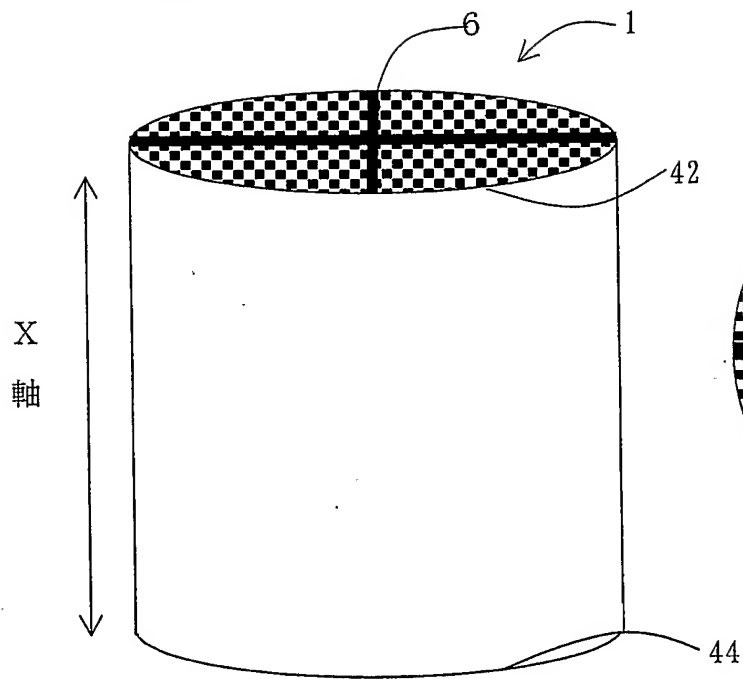


図1(b)

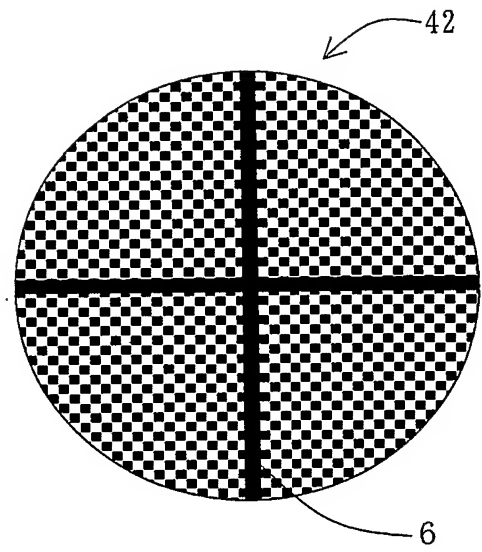


図1(c)

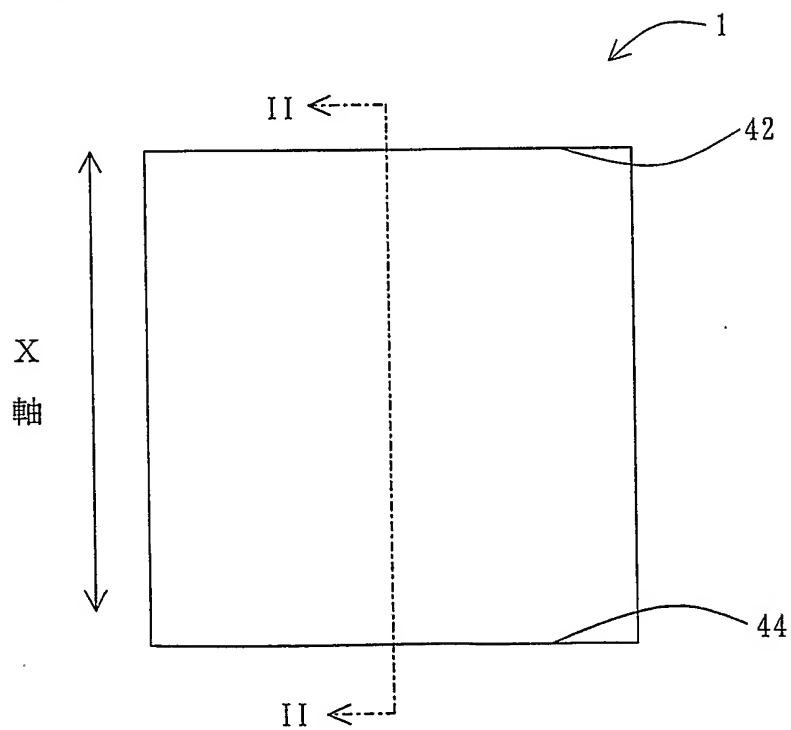


図2(a)

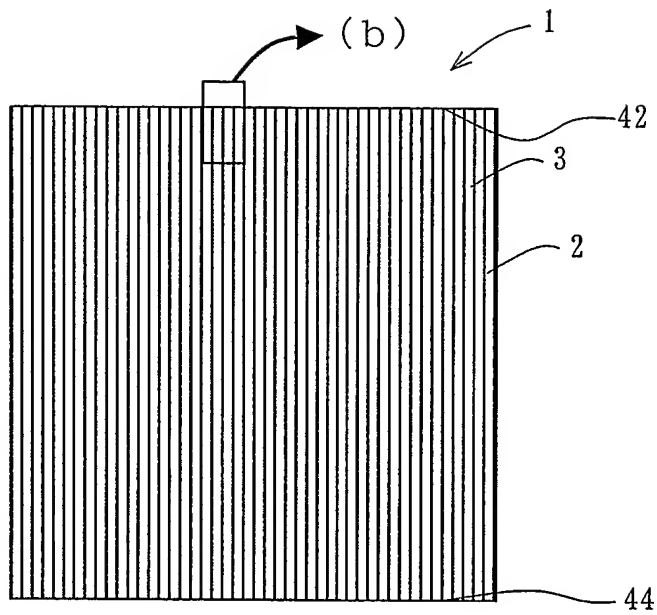


図2(b)

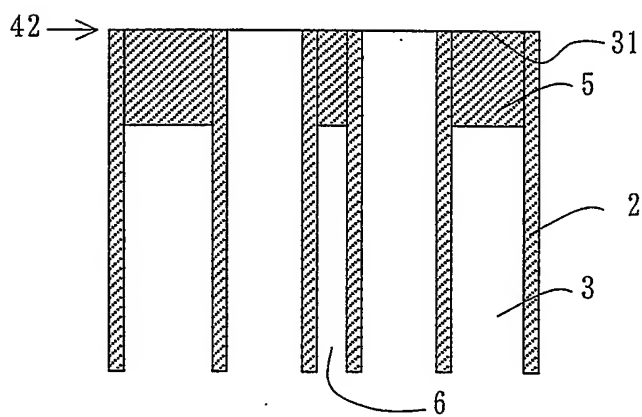
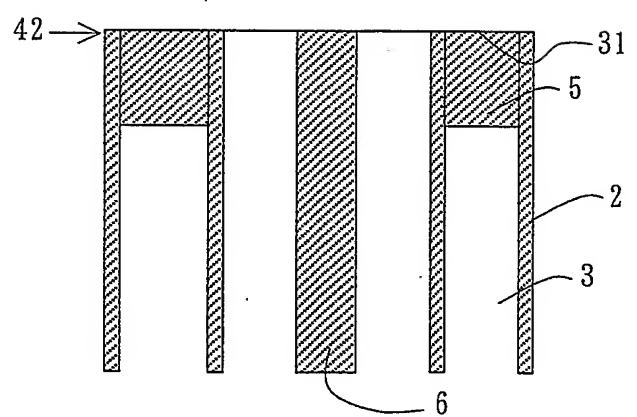


図2(c)



3/12

図3(a)

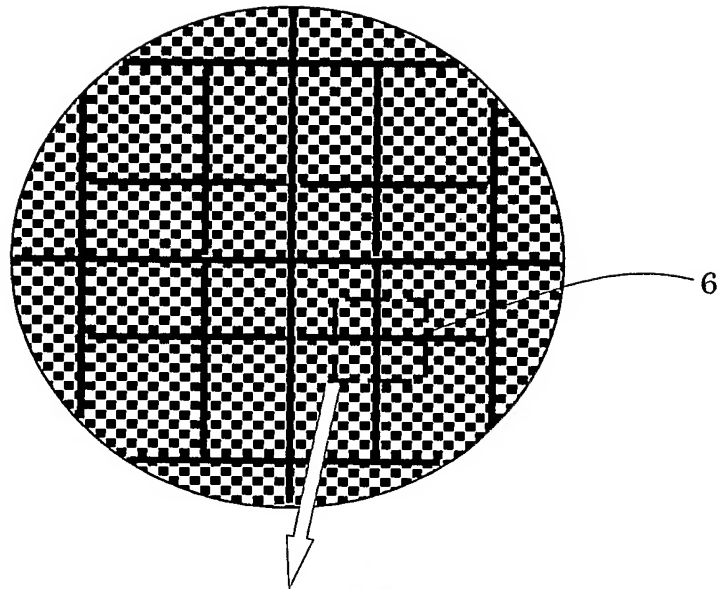


図3(b)

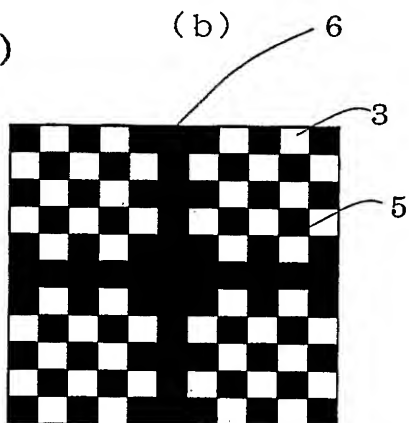


図4(a)

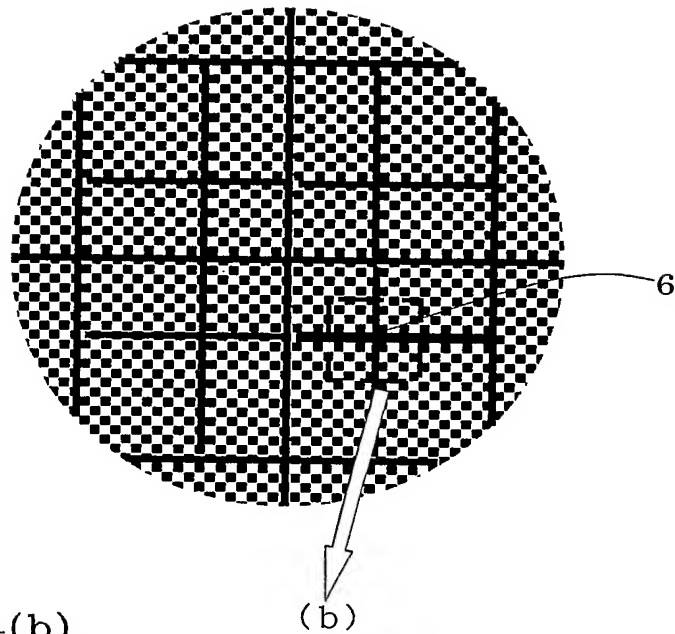
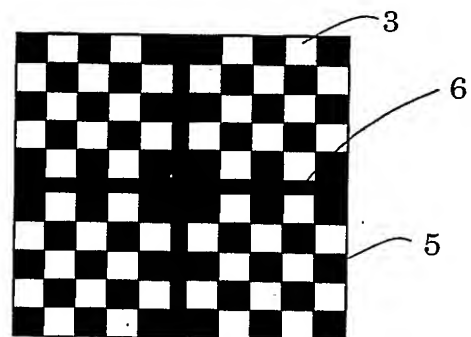


図4(b)



5/12

図5(a)

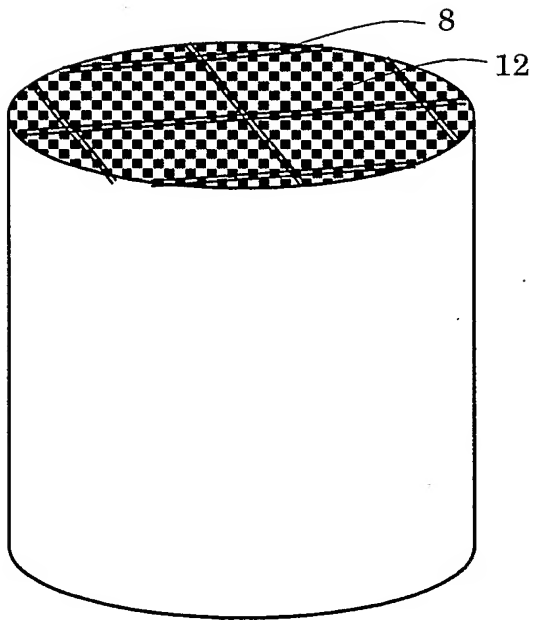


図5(b)

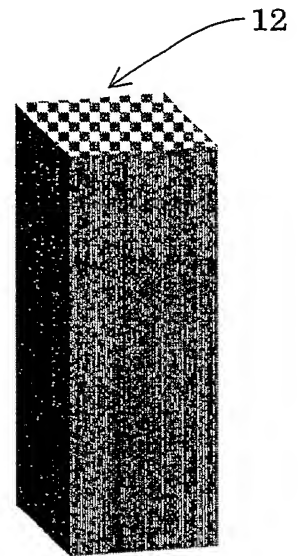


図6(a)

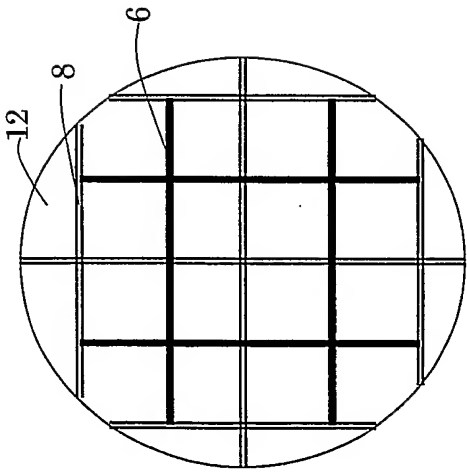


図6(b)

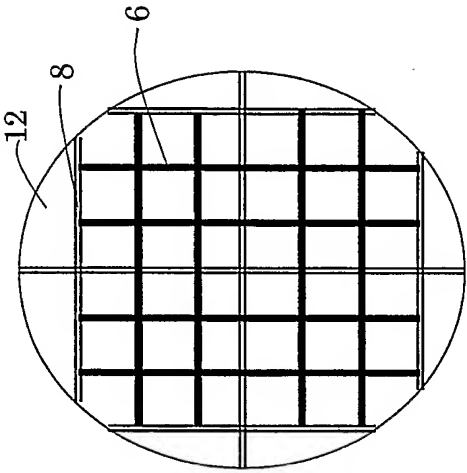


図6(c)

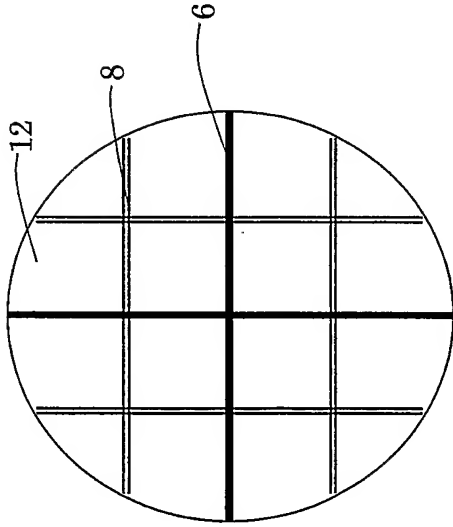


図6(d)

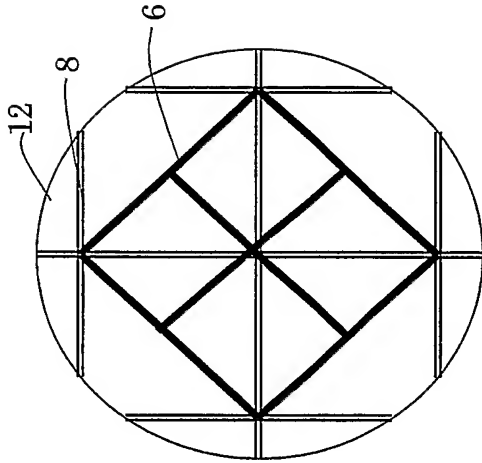


図7

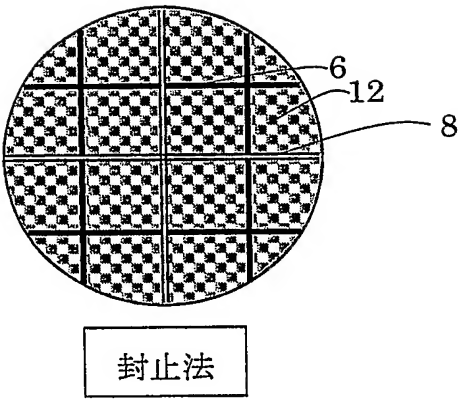


図8

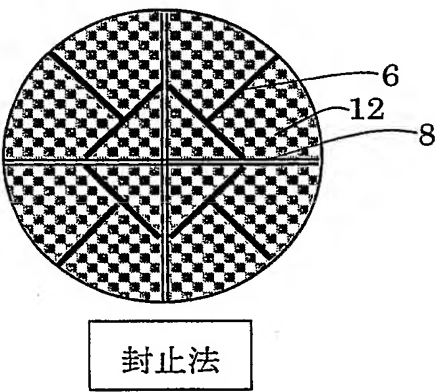


図9

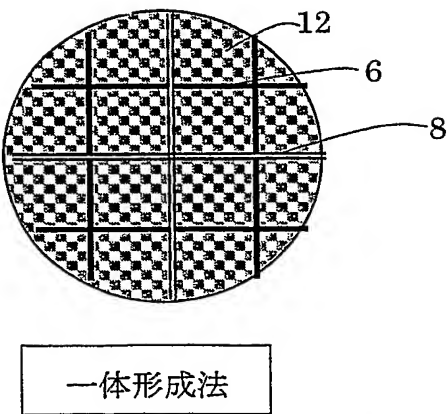
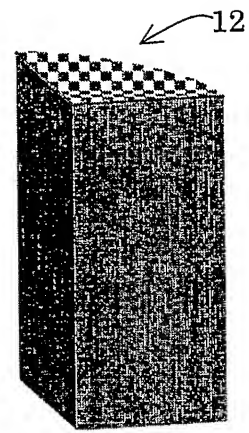
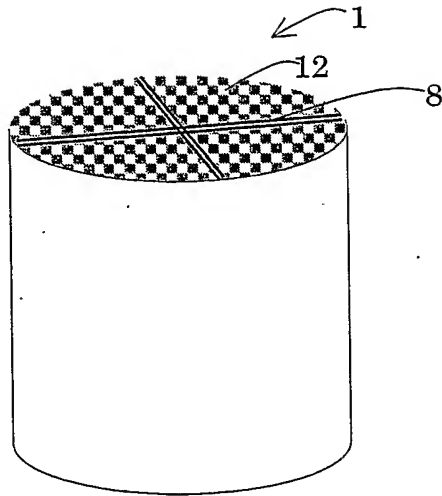


図10(a)

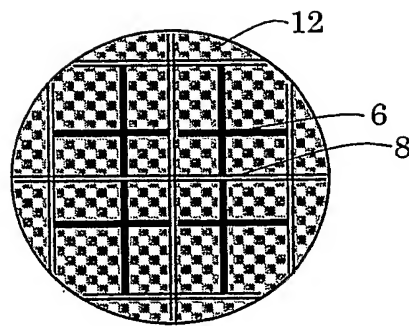
図10(b)

比較例 1



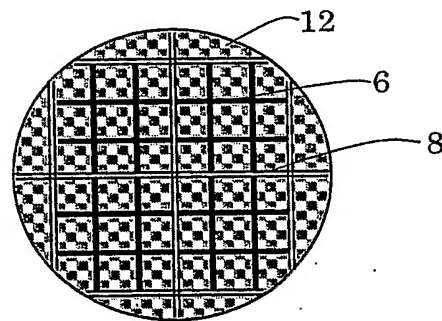
9/12

図11



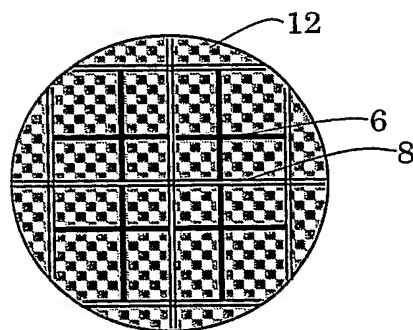
一体形成法

図12



一体形成法

図13

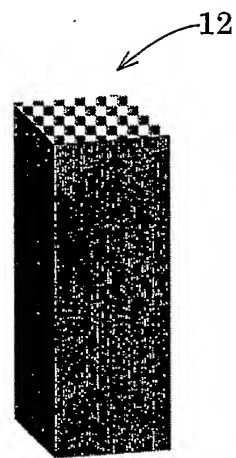
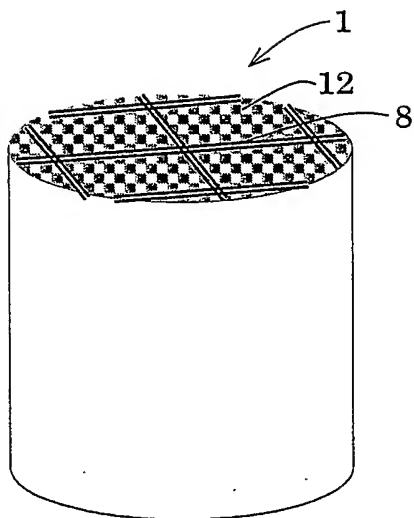


封止法

図14(a)

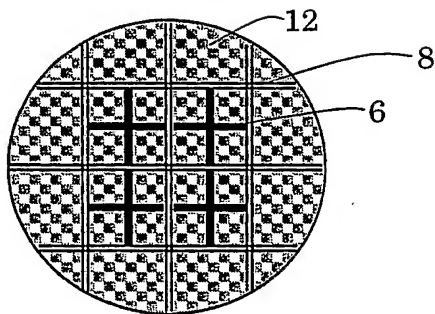
図14(b)

比較例 2



58mm□セグメント

図15



一体形成法

図16

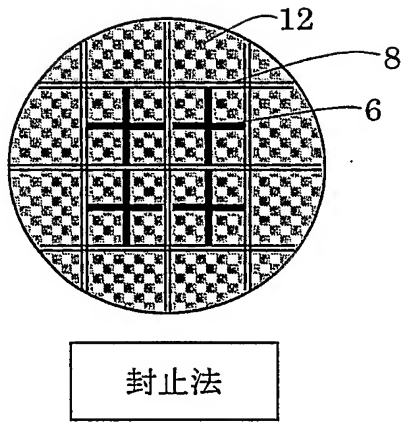


図17(a)

比較例 3

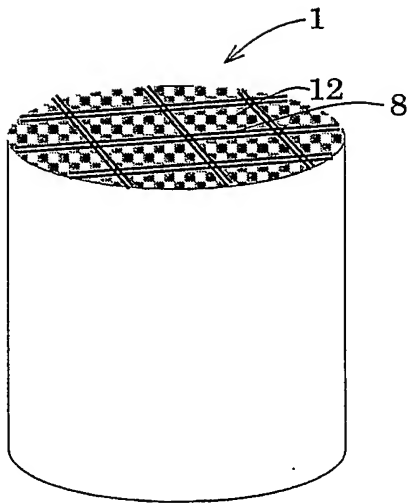
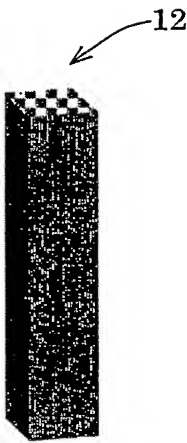


図17(b)



35mm□セグメント

図18(a)

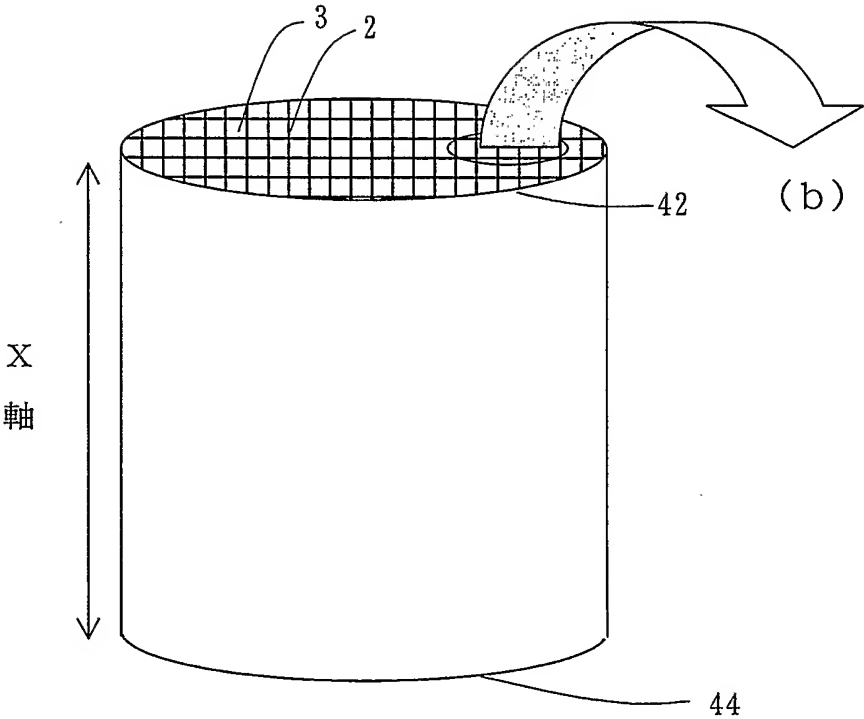
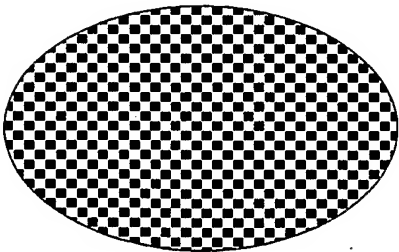


図18(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/00, B01D46/00, B01D53/00, B01D39/00, B01J35/00,
C04B38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 036321 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 23 September, 1981 (23.09.81), Full text; Fig. 10 & JP 56-129020 A Full text	1, 2, 7, 9 4-6
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 080819/1981 (Laid-open No. 191421/1982) (Toyota Motor Co., Ltd), 04 December, 1982 (04.12.82), Page 4, lines 4 to 8; page 4, line 19 to page 5, line 1; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2002 (03.09.02)Date of mailing of the international search report
24 September, 2002 (24.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07243

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-043114 A (Isuzu Motors Ltd.), 07 March, 1985 (07.03.85), Full text; Fig. 3 (Family: none)	1
X	JP 7-241422 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Full text; Figs. 1, 5 (Family: none)	1, 3, 7
Y	JP 2000-279729 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text; Fig. 2 (Family: none)	4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N3/00, B01D46/00, B01D53/00, B01D39/00,
B01J35/00, C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2002
日本国登録実用新案公報	1994-2002
日本国実用新案登録公報	1996-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 036321 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 1981. 09. 23, 全文, FIG. 10 & JP 56-129020 A, 全文	1, 2, 7, 9 4-6
X	日本国実用新案登録出願56-080819号 (日本国実用新案 出願公開57-191421号) の願書に添付された明細書及び図 面のマイクロフィルム (トヨタ自動車工業株式会社), 1982. 12. 04, 第4頁第4行-第8行, 第4頁第19行- 第5頁第1行, 第1-4図, (ファミリーなし)	1, 7, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 02

国際調査報告の発送日

24.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

印

4Q

3128

電話番号 03-3581-1101 内線 6433

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 60-043114 A (いすゞ自動車株式会社) , 1985. 03. 07, 全文, 第3図, (ファミリーなし)	1
X	J P 7-241422 A (松下電器産業株式会社) , 1995. 09. 19, 全文, 図1, 図5, (ファミリーなし)	1, 3, 7
Y	J P 2000-279729 A (イビデン株式会社) , 2000. 10. 10, 全文, 図2, (ファミリーなし)	4-6